



本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 7月26日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-225650

出 願 人  
Applicant(s):

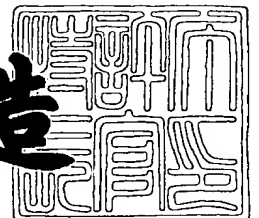
東洋紡績株式会社

RECEIVED  
NOV 13 2001  
TC 1700

2001年10月19日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3091254

【書類名】 特許願

【整理番号】 CN00-0482

【提出日】 平成12年 7月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 7/00

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社  
総合研究所内

【氏名】 小木 浩二

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社  
総合研究所内

【氏名】 本井 慶一

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社  
総合研究所内

【氏名】 田口 祐二

【特許出願人】

【識別番号】 000003160

【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

【代表者】 津村 準二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000619

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】感光性樹脂積層体およびそれからなる標識板用版材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】少なくとも支持体、接着層および感光性樹脂層を有する感光性樹脂積層体であって、前記感光性樹脂層の 4 0 0 n m ~ 6 0 0 n m での吸光度が 0. 3 以下であることを特徴とする感光性樹脂積層体。

【請求項 2】感光性樹脂層の厚みが 5 0 0  $\mu$  m 以上、ショア硬度が 5 0 以上である請求項 1 記載の感光性樹脂積層体。

【請求項 3】感光性樹脂層の散乱率が 2 5 % 以下である請求項 1 または 2 記載の感光性樹脂積層体。

【請求項 4】感光性樹脂層の濁度が 3. 5 以下である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の感光性樹脂積層体。

【請求項 5】感光性樹脂層中にヒドロキシルアミン誘導体を含む請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の感光性樹脂積層体。

【請求項 6】請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の感光性樹脂積層体からなる標識板用版材。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明が属する技術分野】

本発明は、展示パネル、装飾用楯、ネームプレート、点字表示板等の標識板に用いられる感光性樹脂積層体およびそれからなる標識板用版材に関するもので、特に意匠性の優れた標識板を提供するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

感光性樹脂層をパターンを介して露光し、その後現像することにより得られる標識板用感光性樹脂積層体については、特開昭 5 8 - 5 5 9 2 7 号公報や特開平 9 - 6 2 6 7 号公報などに開示されており、レリーフを有する展示パネルや点字を含む標識板に利用されている。

しかし、昨今の標識板には標識板加工時に曲げ加工を行ったり、透明な標識板

を作成するなどの市場要求がある。ところが一般的に使用されているフェノール板を支持体とする感光性樹脂積層体は標識板加工時に曲げ加工を行ったり、透明な標識板を作成するには不適であった。また、支持体を無色透明な基板を使用しても、感光性樹脂自体が着色したものしかなく、そこで意匠性にすぐれた標識板に加工するのに好適な感光性樹脂積層体が求められていた。

## 【0003】

一方、感光性樹脂組成物には熱重合禁止や感度調整等の効果を目的にナフトキノン類化合物などを添加しているが、これらの化合物自体が着色しているため、これらの化合物を添加した組成で製造すると、どうしても着色のある感光性樹脂が出来てしまい、意匠性に優れた標識板に使用するには問題があった。また着色を押さえるためにこの添加量を減らしても、製造途中でポリマーのゲル化が起きてしまい、製造できなくなる等の問題があった。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は展示パネル、装飾用楯、ネームプレート、点字表示板等の標識板等に用いる感光性樹脂積層体において、標識板加工時に曲げ加工を行ったり、透明な標識板を作成することが可能な、意匠性に優れた標識板用感光性樹脂積層体を得ることを課題とするものである。

## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明者らは、鋭意、研究、検討した結果、遂に本発明を完成するに到った。すなわち本発明は、①少なくとも支持体、接着層および感光性樹脂層を有する感光性樹脂積層体であって、前記感光性樹脂層の400nm～600nmでの吸光度が0.3以下であることを特徴とする感光性樹脂積層体。②感光性樹脂層の厚みが500μm以上、ショア硬度が50以上である①記載の感光性樹脂積層体。③感光性樹脂層の散乱率が20%以下である前記①または②記載の感光性樹脂積層体。④感光性樹脂層の濁度が3.5以下である前記①～③のいずれかに記載の感光性樹脂積層体。⑤感光性樹脂層中にヒドロキシルアミン誘導体を含む前記①～④のいずれかに記載の感光性樹脂積層体

。⑥前記①～⑤のいずれかに記載の感光性樹脂積層体を使用することを特徴とする標識板用版材を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】

次に本発明について、さらに詳細に説明する。

本発明における感光性樹脂層は、400nm～600nmでの吸光度が0.3以下であり、好ましくは、0.2以下である。吸光度が0.3を超えると、感光性樹脂の着色が目立つようになり、好ましくない。

【0007】

また、本発明における感光性樹脂層は、その散乱率が25%以下が好ましく、さらに20%以下が好ましい。散乱率が25%を超えると、版性能の一つであるスリット深度が小さくなり、好ましくない。

【0008】

さらに、本発明における感光性樹脂層の濁度は3.5以下が好ましく、特に3.0以下が好ましい。濁度が3.5を超えると、感光性樹脂の透明性が悪くなり、好ましくない。

【0009】

本発明で用いられる感光性樹脂組成物としては公知のものを使用することが可能であり、具体的には可溶性高分子化合物（例えば、ポリビニルアルコール、ポリアミド、ポリエーテルエステルアミド、ポリエーテルアミド、ポリウレタンなど）、光重合性又は光架橋性モノマー（例えば、多価アルコールのアクリレート、多価アルコールのエポキシアクリレート、N-メチロールアクリルアミドなど）、光重合開始剤（例えば、ベンジルジメチルケタール、ベンゾインジメチルエーテル等）、必要によって可塑剤、界面活性剤、染料等を配合してなる感光性樹脂組成物が挙げられる。

【0010】

本発明において、前記感光性樹脂組成物における各成分がそれぞれ着色しないものを選択することが好ましいが、本発明においては、ヒドロキシルアミン誘導体含有させることが好ましい。

ヒドロキシルアミン誘導体としては、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩などのクペロン誘導体や、Nベンゾイルフェニルヒドロキシルアミンやベンゾヒドロキサム酸、3-ヒドロキシル-1, 3-ジフェニルトリアジンなどのクペロン類似化合物の他、N, N-ジエチルヒドロキシルアミン、N-(t-ブチル)ヒドロキシルアミン塩酸塩が挙げられる。なかでも本発明においては、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩が特に好ましい。

#### 【0011】

また、前記ヒドロキシルアミン誘導体の配合比としては樹脂固形分0.005重量%未満であると熱重合禁止効果がなく、製造途中でポリマーのゲル化が起きてしまい、また0.05重量%以上では製造された樹脂が着色してしまい、透明性のある樹脂を製造するのは好ましくない。したがって、感光性樹脂層を無色透明にするための配合比としては、樹脂固形分0.005~0.05重量%が好ましく、特に0.01~0.03重量%が好ましい。

#### 【0012】

その他、重合禁止剤としてハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテルや2, 6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール等を0.001~5重量%含有させてもよい。また、感度調整剤としてフェノチアジンやナフトエ酸等のナフタリン誘導体や9-ヒドロキシアントラセン等のアントラセン誘導体等、300-400nmに吸収を有する化合物を添加することもできる。また、可塑剤としてエステルやアミド等の低分子可塑剤、ポリエステルやポリエーテル、液状ゴム類等のオリゴマーを含有させて光硬化物の物性を変化させることができる。

#### 【0013】

なお、前記感光性樹脂層の厚みは500 $\mu$ m以上が好ましく、特に800~1200 $\mu$ mが好ましい。またショア硬度は50以上が好ましく、特に55~65が好ましい。

#### 【0014】

本発明における支持体（以下、支持板という場合もある）は、その厚みは1m

m以上が好ましく、通常1mm～10mmの範囲で用途・デザインに適した厚みが選ばれる。厚みが1mm未満の支持体では樹脂製板自身の反りが発生しやすく、標識板用途に向かないし、厚み10mm以上になると板を簡単に切りにくいことや重量が重くなり不便となるので好ましくない。

#### 【0015】

支持板の材質としては、アルミ板や鉄板などの金属板、木板、石板の他、ポリエチレンテレフタレート樹脂やアクリル樹脂などのポリマー成型板などが挙げられ、またこのポリマー成型板の樹脂は共重合やブレンドで変性又は可塑剤などの添加剤を配合して改質した樹脂を使用した板であってもかまわない。

本発明積層体を標識板として用いる場合は、前記支持板の意匠が良く反映され、例えば、支持板がアルミ板や金属メッキされた樹脂板の場合は、標識板がメタリック調になり、木板の場合はその木目が反映された標識板になる。さらに、支持板も透明であれば、意匠性のある模様を支持板側に印刷することでその模様を有する標識板となる。

#### 【0016】

本発明感光性樹脂積層体を得る方法としては、前記支持板上に後述する接着剤を塗布し、感光性樹脂層を積層するが、公知の方法で積層することができる。例えば熱プレス、注型、あるいは溶融押出し、溶液キャスト、ラミネートなどの任意方法で前記支持体上に積層することができる。

#### 【0017】

前記感光性樹脂層は、予め、例えばポリエチレンテレフタレート等の樹脂製フィルムを支持体として、その上に積層したもの（以下、感光性樹脂積層体前駆体という）を作成しておき、それを標識板とするときに、樹脂製フィルムをはがし、前記厚みが1mm以上の支持板上に積層してもよい。

#### 【0018】

なお、前記感光性樹脂積層体前駆体の作成方法としては、通常の印刷版用感光性樹脂積層体を製造する方法が採用でき、例えば、前記樹脂製フィルム（この場合、接着剤を付与しない方が好ましい）と、粘着性のない透明で現像液に分散又は溶解する高分子（ポリビニルアルコールやセルロース類等であり、スリップコ

ート層ともいう)を1~3 $\mu$ mの厚みで塗布した、カバーフィルムとなる例えば、ポリエステルの125 $\mu$ m厚みのフィルムとの間に、感光性樹脂組成物を溶融押し出しして積層し、つまり、下から順に、樹脂製フィルム、感光性樹脂層、スリップコート層およびカバーフィルムからなる感光性樹脂積層体前駆体を得られる。

## 【0019】

本発明において、前記支持板に、感光性樹脂層（さらにスリップコート層やカバーフィルムを有していてもよい）を貼り合わせる際に、使用する接着層としては、公知の接着剤を使用することが可能であり、具体的には可溶なポリエステルを多価イソシアネートで硬化させたポリエステルウレタン系接着剤、エポキシ系接着剤などが挙げられる。その中でもポリエステルウレタン系接着剤はポリエチレンテレフタレート樹脂及び変成ポリエチレンテレフタレート樹脂との接着に優れるために好ましい。接着層組成物には、他の少量成分を添加することができる。添加物としては、可塑剤、染料、紫外線吸収剤、ハレーション防止剤、界面活性剤、光重合性ビニルモノマーなどが挙げられる。

## 【0020】

接着層を支持板上に設ける方法としては、接着層用組成物溶液を所定の厚みに塗布した後溶剤を除去するのが一般的である。塗布方法としては、ロールコーター、カーテンフローコーター、スリットダイコーター、グラビアコーター、スプレーなど公知の方法が使用可能である。支持板にコートしたのちの接着層の乾燥処理は、乾燥炉の中で熱風を吹きつける方法が一般的である。本発明の接着層を乾燥する処理条件は30℃以上120℃以下の条件で最適な時間を設定すればよいが、支持板の熱変形より70℃以下が好ましい。又処理時間は1分~30分の間が適当である。

## 【0021】

接着層の厚みは、0.5 $\mu$ ~100 $\mu$ の範囲にあることが好ましい。厚みが0.5 $\mu$ 以下では感光性樹脂層と接着層間の接着力が発現し難く、また接着層の厚みが100 $\mu$ を超えると塗工液を乾燥する時に発泡して気泡が混入する問題点が発生する。このような理由から、接着層の厚みは0.5 $\mu$ ~100 $\mu$ の範囲にあ



ることが好ましく、特に  $1\mu\sim 50\mu$  が好ましい。

#### 【0022】

以上、支持板、接着剤層および感光性樹脂層（さらにスリップコート層やカバーフィルムを有していてもよい）を有する本発明感光性樹脂積層体から標識板を作成する方法としては、通常の印刷版を作成する方法を採用することができ、例えば、感光性樹脂層上にスリップコート層を介して、あるいは介さず、透明画像部を有するネガフィルムまたはポジフィルムを密着して重ね合せ、その上方から活性光線を照射して露光をおこなうと、露光部のみが不溶化ならびに硬化する。活性光線は通常  $300\sim 450\text{nm}$  の波長を中心とする高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノン灯、ケミカルランプなどの光源を用いることができる。

#### 【0023】

次いで、適当な溶剤、特に本発明では中性の水により非露光部分を溶解除去することによって、鮮明な画像部を有するレリーフを得る。このためには、スプレー式現像装置、ブラシ式現像装置などを用いることができる。

#### 【0024】

以上の方法により、レリーフを有する標識板を作成することができ、レリーフの上には、さらに着色剤や紫外線吸収剤等を含んだ塗料を塗布したり、文字や画像の上に箔押しを施したり、塗料で色をつけたり、支持体中に色素を含有させたり、支持体の裏側に色や模様を付けたリ、化粧板などと張り合わせたり、あるいは必要に応じて支持体を加熱しながら曲げ加工をおこなったりする等の方法により、種々の標識板が得られ、その用途を拡大することができる。

#### 【0025】

##### 【実施例】

次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものでない。なお実施例における評価は以下の方法により測定した値である。

#### 【0026】

- 1)  $400\sim 600\text{nm}$  での吸光度測定

感光性樹脂組成物 1 ～ 4 を 3 0 mm × 7 0 mm のサイズに切り出し、日立製作所株式会社製 U - 3 2 1 0 形自記分光光度計で 4 0 0 ～ 6 0 0 nm での吸光度を測定した。

【 0 0 2 7 】

## 2) 透過光散乱率測定

感光性樹脂組成物 1 ～ 4 について、3 0 mm × 7 0 mm のサイズに切り出し、9 5 °C で 3 分熱処理したサンプルを、日立製作所株式会社製 U - 3 2 1 0 形自記分光光度計で 3 6 0 nm での散乱光を測定した。

【 0 0 2 8 】

## 3) 濁度測定

濁度は日本電色工業株式会社製濁度計（ヘイズメーター、NDH - 1 0 0 1 D P）を使用して測定した。

【 0 0 2 9 】

## 実施例 1

積層する感光性樹脂組成物としては、ε - カプロラクタム 5 2 5 部、N - （2 - アミノエチル）ピペラジンとアジピン酸とのナイロン塩 4 0 0 部、1, 3 - ビス（アミノメチル）シクロヘキサンとアジピン酸とのナイロン塩 7 5 部をオートクレーブ中で溶融重縮合して共重合ナイロンを得た。得られたポリマー 5 5 部、N - ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩 0. 0 1 部、ハイドロキノンモノエチルエーテル 0. 1 部、N - エチルトルエンスルホンアミド 7 部を 6 0 °C のメタノール 4 7 部、水 9 6 部の混合溶液に溶解した後、グリシジルメタクリレート 2 部を加えて 2 時間攪拌し、ポリマー末端にグリシジルメタクリレートを反応させた。この溶液に亜硫酸アンモニウム 0. 3 部、シュウ酸 0. 3 部とメタクリル酸 4 部を添加し、そののちトリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテルとアクリル酸との開付加反応によって得られたアクリレート 3 1 部、ベンジルジメチルケタール 1. 0 部を加え感光性樹脂組成物の溶液を得た。この溶液をポリエステルフィルム上に流延しメタノールを蒸発除去し、厚み約 8 0 0 μ m の感光性樹脂組成物 1 を得た。

【 0 0 3 0 】

支持体としてショアD硬さ60°、厚み1.5mm、全光線透過率80%のイソフタル酸10モル%共重合ポリエチレンテレフタレート樹脂である変性ポリエチレンテレフタレート樹脂を使用した。

接着層はポリエステルウレタン系接着材を用い、接着層用組成物溶液は次のように調整した。東洋紡績(株)製ポリエステル系樹脂「バイロンRV-200」80重量部をトルエン/メチルエチルケトン=80/20(重量比)の混合溶剤1940重量部に80℃で加熱溶解した。冷却後、イソシアヌレート型多価イソシアネートとしてヘキサメチレンジイソシアネートとトルエンジイソシアネートを原料とする住友バイエルウレタン(株)製「デスモジュールHL」を20重量部、硬化触媒としてトリエチレンジアミン0.06重量部を添加し、10分攪拌した。

このようにして得られた接着層用組成物溶液を膜厚みが7 $\mu$ mとなるように厚さ1.5mmのポリエチレンテレフタレート板の上に塗布し、50℃で15分間乾燥キュアーして接着層を塗布した支持体を得た。

#### 【0031】

以上のようにして得られた感光性樹脂組成物と接着層を塗布した支持体とを貼り合わせた後、その間に水を注入する。積層する厚みに合わせてギャップクリアランスを調整したゴムローラーを通して25℃の室温で感光性樹脂層の圧着を行い、無色透明な感光性樹脂積層体1を製造した。

#### 【0032】

#### 実施例2

実施例1中のN-ニトロソフェニルヒドロキシルアルミニウム塩0.01部の代わりにフェノチアジン0.04部を添加して感光性樹脂組成物2を得た。

実施例1と同様の方法で感光性樹脂積層体2を製造した。

#### 【0033】

#### 実施例3

実施例1と同様に、共重合ナイロンポリマー55部、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアルミニウム塩0.01部、ハイドロキノンモノエチルエーテ

ル 0. 1 部、N-エチルトルエンスルホンアミド 7 部を 6 0℃のメタノール 4 7 部、水 9 6 部の混合溶液に溶解した後、グリシジルメタクリレート 2 部を加えて 2 時間攪拌し、ポリマー末端にグリシジルメタクリレートを反応させた。この溶液に亜硫酸アンモニウム 0. 3 部、シュウ酸 0. 3 部とメタクリル酸 4 部を添加し、そののちトリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテルとアクリル酸との開付加反応によって得られたアクリレート 3 1 部、ベンジルジメチルケタール 1. 0 部、フェノチアジン 0. 0 2 部を加え、感光性樹脂組成物の溶液を得た。この溶液をポリエステルフィルム上に流延しメタノールを蒸発除去し、厚み約 8 0 0  $\mu\text{m}$  の感光性樹脂組成物 3 を得た。

実施例 1 と同様の方法で感光性樹脂積層体 3 を製造した。

【0 0 3 4】

#### 比較例 1

実施例 1 中の N-ニトロソフェニルヒドロキシルアルミニウム塩 0. 0 1 部の代わりに 1, 4-ナフトキノ 0. 0 4 部を添加して感光性樹脂組成物 4 を得た。

実施例 1 と同様の方法で感光性樹脂積層体 4 を製造した。

【0 0 3 5】

#### 参考例 1

上記の感光性樹脂積層体 1 ~ 4 を 7 日間以上保管した後に、1 2 5  $\mu\text{m}$  のポリエステルフィルムを剥離してテストネガフィルム（感度測定用グレースケールネガフィルムと画像再現性評価用画像のネガフィルム）を真空密着させ、ケミカルランプで 3 分間露光した。次にブラシ式ウォッシャー（100  $\mu\text{m}$   $\phi$  ナイロンブラシ、日本電子精機（株）制作 JW-A2- PD 型）で水道水を現像液にして、2 3℃で 2 分間現像してレリーフ画像を得ることができた。更に 6 0℃で 5 分間、温風乾燥した後に超高圧水銀灯で 3 0 秒間後露光して得られたレリーフを評価した。その結果を表 1 に示す。

【0 0 3 6】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
		感光性樹脂 積層体 1	感光性樹脂 積層体 2	感光性樹脂 積層体 3	感光性樹脂 積層体 4
組 成 物	画像部外観	無色透明	無色透明	無色透明	褐色透明
	400-600nm での吸光度	<0.2	<0.2	<0.2	0.4 -0.8
	散乱率	12%	13%	15%	23%
	濁度	3.1	2.3	2.9	4.4
レ リ ー フ 特 性	グレイ スケール	12段	12段	12段	12段
	独立点 再現性	200 $\mu$ m	200 $\mu$ m	200 $\mu$ m	200 $\mu$ m
	細線 再現性	40 $\mu$ m	40 $\mu$ m	40 $\mu$ m	40 $\mu$ m
	600 $\mu$ m スリット深	138 $\mu$ m	143 $\mu$ m	145 $\mu$ m	144 $\mu$ m

【0037】

## 【発明の効果】

以上の本発明感光性樹脂積層体は、感光性樹脂層が透明であるので、支持体の意匠が良く反映され、支持体の材質、印刷模様等により、あらゆるデザインの標識板を作成することができる。また、支持体の曲げ加工が容易で、標識板に適した感光性樹脂積層体を提供し、産業界に寄与すること大である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 展示パネル、装飾用楯、ネームプレート、点字表示板等の標識板に用いられる感光性樹脂積層体であって、特に意匠性の優れた標識板を提供すること。

【解決手段】 ①少なくとも支持体、接着層および感光性樹脂層を有する感光性樹脂積層体であって、前記感光性樹脂層の400nm～600nmでの吸光度が0.3以下であることを特徴とする感光性樹脂積層体。②感光性樹脂層の厚みが500μm以上、ショア硬度が50以上である①記載の感光性樹脂積層体。③感光性樹脂層の散乱率が20%以下である前記①または②記載の感光性樹脂積層体。④感光性樹脂層の濁度が3.5以下である前記①～③のいずれかに記載の感光性樹脂積層体。⑤感光性樹脂層中にヒドロキシルアミン誘導体含有している前記①～④のいずれかに記載の感光性樹脂積層体。⑥前記①～⑤のいずれかに記載の感光性樹脂積層体を使用することを特徴とする標識板用版材。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003160]

1. 変更年月日 1990年 8月10日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号  
氏 名 東洋紡績株式会社